

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

Uso della spettroscopia NMR per la rivelazione del trattamento di irradiazione di prodotti a base di carne

This is the author's manuscript

Original Citation:

Availability:

This version is available <http://hdl.handle.net/2318/1682022> since 2018-11-23T12:51:54Z

Publisher:

SOCIETÀ ITALIANA DELLE SCIENZE VETERINARIE - S.I.S.VET

Terms of use:

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)

USO DELLA SPETTROSCOPIA NMR PER LA RIVELAZIONE DEL TRATTAMENTO DI IRRADIAZIONE DI PRODOTTI A BASE DI CARNE

NMR LIPID PROFILING TO DETECT IRRADIATED CURED MEAT

Zanardi E, Caligiani A¹, Padovani E², Mariani M², Ghidini S, Di Ciccio PA, Palla G¹, Ianieri A
Dipartimento di Produzioni Animali, Biotechnologie Veterinarie, Qualità e Sicurezza degli Alimenti, Università di Parma; ¹*Dipartimento di Chimica Organica e Industriale, Università di Parma;* ²*Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano*

Parole chiave: irradiazione, salami, spettroscopia NMR

Key words: irradiation, dry fermented sausages, NMR spectroscopy

SUMMARY – NMR profiling has been successfully employed for the authentication, geographical origin and varietal traceability of different foods. In this study the combination of ¹H NMR lipid profiling with multivariate analysis was applied to differentiate non-irradiated and irradiated (0.5, 1, 2 and 3 kGy) dry fermented sausages. Two pattern recognition chemometric procedures, stepwise linear discriminant analysis (sLDA) and artificial neural networks (ANNs) were employed. sLDA provided a fair discrimination between the groups investigated. However, the recognition and prediction ability obtained by ANNs analysis was lower than that provided by sLDA. Contrary to raw meat, ¹H NMR lipid profiling may not be considered a suitable screening tool for the detection of irradiated meat products in the laboratories appointed for the official control of food.

INTRODUZIONE – La distribuzione dei salumi pronti al consumo è un mercato in rapida crescita ed in molti Paesi europei sta diventando la principale modalità di vendita di tali prodotti. E' altresì noto che la preparazione di questi prodotti comporta una serie di operazioni che incrementano il rischio di contaminazione da parte di vari microrganismi patogeni dall'ambiente e dalle attrezzature di lavorazione e/o dal personale. In questo contesto l'industria delle carni ha mostrato un forte interesse verso le tecniche di decontaminazione superficiale quali, ad esempio il trattamento di irradiazione. Recentemente, infatti, dosi inferiori a 2 kGy si sono dimostrate efficaci per il raggiungimento degli obiettivi di sicurezza alimentare per i principali microrganismi patogeni in prodotti carnei pronti al consumo senza compromettere la qualità sensoriale e nutrizionale degli stessi (1). Per quanto nella UE il trattamento di irradiazione non sia autorizzato per i prodotti a base di carne, per le aziende produttrici di salumi che esportano nei paesi terzi la tecnologia dell'irradiazione è molto interessante. L'esportazione verso paesi quali Stati Uniti e Giappone, nei quali l'uso delle radiazioni ionizzanti è consentito per diverse categorie di alimenti, impone la dichiarazione dell'assenza di *Salmonella* spp. e *Listeria* spp. e, per tale motivo, lo studio dell'applicazione dell'irradiazione sui prodotti di salumeria riveste un certo interesse.

I metodi in grado di rilevare il trattamento di irradiazione degli alimenti attualmente disponibili, oltre ad essere piuttosto complessi, sono stati validati per un numero limitato di matrici alimentari. La Commissione Europea, pertanto, continua ad incoraggiare lo sviluppo di nuove tecniche e di procedure analitiche volte a semplificare l'attività dei laboratori deputati al controllo.

Il presente studio ha inteso valutare l'uso della spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR), accoppiata a tecniche di statistica multivariata, per la rilevazione del trattamento di irradiazione nei salumi.

MATERIALI E METODI – Salami Milano a fine stagionatura sono stati affettati, confezionati sottovuoto ed imballati in cartoni di dimensioni controllate. 30 confezioni (50 g ciascuna) sono state utilizzate come campioni di controllo mentre altre 55 sono state sottoposte al trattamento con radiazioni ionizzanti presso un impianto dotato di una sorgente ⁶⁰Co (1,17-1,33 MeV). Il trattamento è stato effettuato a 4 diverse dosi: 0,5; 1; 2 (15 confezioni ciascuna) e 3 kGy (10 confezioni). I campioni irradiati e quelli di controllo sono stati sottoposti ad estrazione della frazione lipidica mediante estrattore Soxhlet. Aliquote di grasso (50 mg) sono state dissolte in 0,8 ml di CDCl₃ e poste in tubi in vetro per l'analisi NMR. Gli spettri ¹H NMR

di tutti i campioni sono stati acquisiti con uno spettrometro NMR INOVA 600 MHz (Varian, Milano) operante a 298 K. Per ciascun spettro sono state acquisite 128 scansioni con una ampiezza di 9595.8 Hz ed un tempo di acquisizione di 1.707 s. I segnali degli spettri ottenuti sono stati integrati e gli integrali sono stati riferiti al segnale del glicerolo (4,3-4.1 ppm). La matrice costituita dai campioni sottoposti ad analisi (85 casi) e dai segnali integrati (97 variabili) è stata sottoposta ad analisi discriminante stepwise (sLDA) ed ad un sistema di elaborazione costituito da reti neurali artificiali (ANNs).

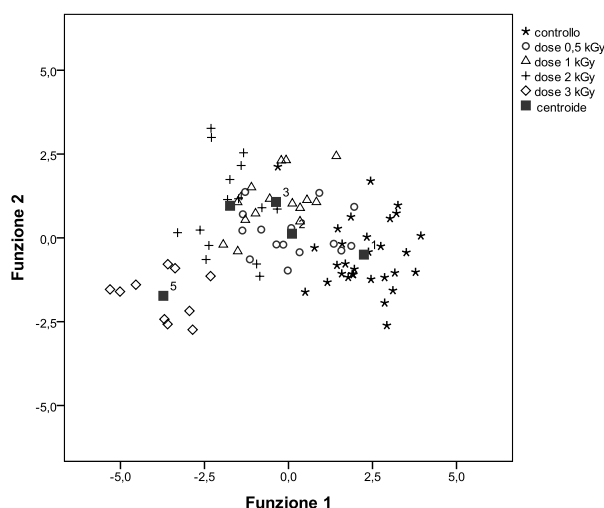
RISULTATI – Nell’ultimo decennio l’impiego dello spettro ^1H NMR come impronta digitale per la definizione dell’origine geografica o l’autenticazione è stato ampiamente esplorato in varie matrici alimentari quali oli, pesci, carni e miele. Un approccio simile è stato adottato nel presente studio il cui scopo era quello di valutare il profilo ^1H NMR della frazione lipidica per differenziare salami trattati a diverse dosi di irradiazione da quelli non irradiati.

La sLDA ha individuato 6 segnali dello spettro dotati del maggior potere discriminante tra i 5 gruppi di appartenenza dei salami (1 gruppo di controllo e 4 gruppi trattati alle diverse dosi). Tali segnali, alcuni dei quali attribuibili ai protoni allilici degli acidi grassi insaturi, risultavano meno intensi nei campioni irradiati. La tendenza verso un decremento del contenuto degli acidi grassi polinsaturi nelle carni bovine trattate con radiazioni ionizzanti è stato riportato da altri autori (2). E’ ampiamente noto che gli alimenti con un elevato tenore lipidico siano particolarmente sensibili al trattamento di irradiazione a causa dell’accelerazione dei processi di autossidazione degli acidi grassi indotta dalle radiazioni. La sLDA ha inoltre fornito un modello di previsione che consentiva la corretta classificazione del 75% dei salami in base alla dose di irradiazione e, nella cross-validazione, del 64,7% di essi. Il grafico della distribuzione dei salami in base alla dose di irradiazione ricevuta è mostrato nella Figura 1.

L’utilizzo delle reti neurali artificiali (ANNs) costituisce un ulteriore metodo di elaborazione. Nel nostro caso sono state allenate tutte le possibili reti con 3 inputs presi tra i 97 segnali disponibili. Il valore di output corrisponde alla dose. Per limitare il numero di sinapsi, e quindi il rischio di overfitting, è stato imposto un solo nodo hidden. Dopo l’addestramento, anche l’output della migliore rete ha mostrato scarsa correlazione con la dose.

DISCUSSIONE – A differenza di quanto osservato precedentemente in uno studio effettuato dagli autori sulle carni fresche, la spettroscopia ^1H NMR accoppiata ad analisi statistica multivariata non si è dimostrata una tecnica sufficientemente efficace per la discriminazione di salami trattati con radiazioni ionizzanti da quelli non sottoposti al trattamento. Il risultato è probabilmente legato alla maggiore complessità dello spettro della frazione lipidica del salame che non consente di individuare in modo soddisfacente i segnali discriminanti tra i campioni irradiati e non. Sono in corso ulteriori indagini focalizzate allo studio del profilo NMR della frazione polare dei salami.

Figura 1. Grafico della distribuzione dei salami in base alla dose di irradiazione ottenuto dall’elaborazione mediante sLDA.



BIBLIOGRAFIA – 1) Cabeza MC, Gambero I, de la Hoz L, Ordoñez JA (2007) *Inn Food Sci Emerg Tech*, 8, 299-305. 2) Stefanova R, Toshkov S, Vasilev NV, Vassilev NG, Marekov IN (2011) *Food Chem*, 127, 461-466.

Ricerca eseguita con il contributo PRIN 2008